

Elementos da teoria cinética – 1

Alexandre Diehl

Departamento de Física – UFPel

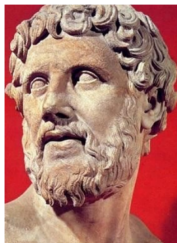


Proposta de interpretação atomística do universo

Leucippus (???-??? BC)



Democritus (460-370 BC)



- Tudo na natureza é composto por “átomos”, pequenos corpos fisicamente indivisíveis e indestrutíveis;
- entre os átomos encontramos o espaço vazio, no qual eles movem-se constantemente;
- a matéria, feita de átomos eternos, está espalhada num universo infinito;
- átomos existem em um número infinito, que diferem entre si pelo tipo, forma e tamanho.

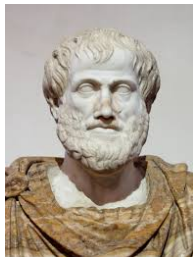
→ No universo existem apenas átomos e espaço vazio: não existem deuses nem almas imateriais.



O universo de Aristóteles

- Nega a existência dos átomos;
- nega a existência de espaços vazios;
- a matéria ordinária é formada por quatro elementos: terra, água, ar e fogo (Parmênides, 540-450 BC).

Aristóteles (384-322 BC)



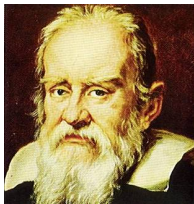
- o mundo celeste é preenchido por um contínuo, formado por uma substância chamada de éter (quinto elemento);
- sistema geocêntrico (Ptolomeu): Terra imóvel no centro do sistema, com planetas e estrelas girando em cascas esféricas.

Modelo adotado pelo mundo islâmico e católico durante toda idade média (séculos V até XV).



Renascimento científico (séculos XVI e XVII)

Galileu Galilei (1564-1642)



- Textos atomistas antigos são “redescobertos”;
- adota uma teoria atomista da matéria;
 - aceita a existência de vazios minúsculos entre essas partículas, que seriam responsáveis pela coesão dos líquidos;
 - defende a ideia de que os corpos celestes não são constituídos de éter, tendo a mesma natureza que os terrestres (apoio ao sistema heliocêntrico de Copérnico);
 - ... Galileu não contesta a existência do éter;
 - enuncia o princípio da inércia, leis da óptica, etc.

Criador do método científico, baseado na experimentação, em contraposição à metodologia filosófica de Aristóteles.



Renascimento científico (séculos XVI e XVII)

Otto von Guericke
(1602 - 1686)



Evangelista Torricelli
(1608 - 1647)



Blaise Pascal
(1623 - 1662)



Robert Boyle
(1627 - 1691)



→ (1643) **Torricelli** produz um espaço vazio (*Torricellian vacuum*) na parte superior de um tubo de vidro contendo mercúrio;

... **Pascal** defende que este vazio é um **vácuo absoluto** (oposição à Descartes);

→ (1654) **Guericke** constrói uma bomba de “vácuo”;

→ (1662) **Boyle** estabelece uma **relação entre pressão e volume** de um gás (*lei de Boyle*).

A **Terra** é circundada por um “oceano” de **ar**, que **exerce pressão** da mesma forma que a **água**, e esta pressão é responsável por muitos fenômenos atribuídos ao **horror ao vácuo**.



Renascimento científico (séculos XVI e XVII)

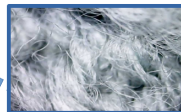
- Teoria da **mola do ar** (1660):

New Experiments Physico-Mechanical, touching the Spring of the Air, and its effects

Robert Boyle (1627-1691)



"[...] *there is a spring, or elastical power in the air* we live in. [...] by conceiving *the air* near the earth to be such a *heap of little bodies*, lying one upon another, as may be *resembled* to a *fleece of wool*."



→ as **partículas do ar** são como **pequenas molas**, que **resistem à compressão**;

→ estas **partículas do ar** estão **suspensas no éter** que circunda a Terra.



Renascimento científico (séculos XVI e XVII)

Isaac Newton (1643-1727)



- A teoria da repulsão (1687):

Philosophiæ Naturalis Principia Mathematica

→ ar como um fluido elástico composto por átomos em repouso (teoria estática dos gases);

→ representação dos átomos como centros de forças (modelo de forças centrais):

... os átomos são mantidos em posições definidas, como resultado da interação entre eles e com as paredes do recipiente que os contém;

... entre estes átomos existem forças repulsivas, com intensidade inversamente proporcional à distância entre eles (hipótese *ad hoc*).

PROPOSITION XXI. THEOREM XVI.

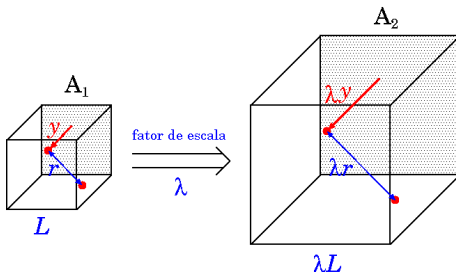
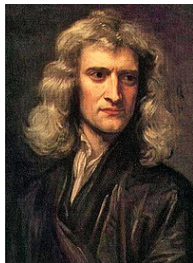
Let the density of any fluid be proportional to the compression, and its parts be attracted downwards by a centripetal force reciprocally proportional to the distances from the centre: I say, that, if those distances be taken continually proportional, the densities of the fluid at the same distances will be also continually proportional.



Renascimento científico (séculos XVI e XVII)

- A teoria da repulsão (1687):

Isaac Newton (1643-1727)



... razão entre forças sobre duas áreas: $\frac{f_2}{f_1} \sim \frac{(\lambda y)^{-1}}{y^{-1}} \sim \lambda^{-1}$

... razão entre áreas similares: $\frac{A_2}{A_1} = \frac{(\lambda L)^2}{L^2} \sim \lambda^2$

→ pressão (força/área) do gás nos recipientes: $\frac{p_2}{p_1} = \frac{f_2/A_2}{f_1/A_1} = \left(\frac{f_2}{f_1}\right) \left(\frac{A_1}{A_2}\right) \sim \lambda^{-3} \sim \frac{V_1}{V_2} \sim \frac{\rho_2}{\rho_1}$



Renascimento científico (séculos XVIII e XIX)

Daniel Bernoulli
(1700-1782)



- Modelo “cinético” para os gases (1738):

Hydrodynamica, sive de vivibus et motibus fluidorum commentarii

- **nada** é dito **sobre as forças** que atuam sobre os átomos;
- **átomos** **movem-se** em **todas as direções**, com **mesmo módulo de velocidade**;
- a **pressão** como um **efeito cinético** (modelo de **bolas de bilhar**):
 - ... os **átomos** **transferem** certa quantidade de **momento linear** **para as paredes** durante a **colisão** com elas;
 - ... as **colisões ocorrem rapidamente** e em grande quantidade: **pressão** a nível **macroscópico** é percebida de forma **contínua**;

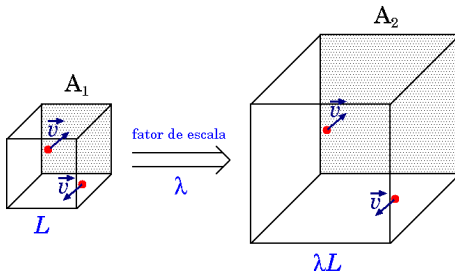
O **momento total** recebido por **unidade de área** da parede e por **unidade de tempo** é igual à **pressão** do gás.



Renascimento científico (séculos XVIII e XIX)

- Modelo “cinético” para os gases (1738):

Daniel Bernoulli
(1700-1782)



... transferência de momento ($m\Delta v$) para as paredes em cada colisão é a mesma (mesma velocidade);

... número (n) de colisões por unidade de tempo: $\frac{n_2}{n_1} = \frac{n_1/\lambda}{n_1} \sim \lambda^{-1}$

→ pressão (momento/tempo/área) do gás: $\frac{p_2}{p_1} \sim \frac{n_2 m \Delta v / A_2}{n_1 m \Delta v / A_1} = \left(\frac{n_2}{n_1}\right) \left(\frac{A_1}{A_2}\right) \sim \lambda^{-3} \sim \frac{V_1}{V_2} \sim \frac{\rho_2}{\rho_1}$



Renascimento científico (séculos XVIII e XIX)

Daniel Bernoulli
(1700-1782)



- Modelo “cinético” para os gases (1738):

Hydrodynamica, sive de vivibus et motibus fluidorum commentarii

- nada é dito sobre as forças que atuam sobre os átomos;
- átomos movem-se em todas as direções, com mesmo módulo de velocidade;
- a pressão como um efeito cinético (modelo de bolas de bilhar):
 - ... os átomos transferem certa quantidade de momento linear para as paredes durante a colisão com elas;
 - ... as colisões ocorrem rapidamente e em grande quantidade: pressão a nível macroscópico é percebida de forma contínua;

Propõe que o calor não é uma substância e sim o resultado do movimento atômico.

... o modelo “cinético” para o ar não foi aceito pela comunidade da época.



Renascimento científico (séculos XVIII e XIX)

- **Objecções** ao **Modelo “cinético”** dos gases:

→ **modelo estático** de Newton (baseado em forças centrais) **mais aceito** na explicação dos fenômenos naturais;

→ **conflita** com a **teoria do calórico** (**calor como substância**):

... calórico é um fluido composto de partículas que repelem-se entre si e que são atraídas pelas partículas que formam a matéria ordinária;

... cada partícula da matéria é circundada por uma atmosfera de calórico, cuja densidade aumenta com a temperatura;

... esta atmosfera atua no curto alcance, produzindo repulsão entre as partículas da matéria, enquanto no longo alcance a matéria é mantida coesa pela força gravitacional (existência de ponto de equilíbrio);

... quando a temperatura aumenta e mais calórico é adicionado à matéria, o equilíbrio é quebrado, fazendo com que a repulsão oferecida pelo calórico expanda o corpo macroscópico.

... calor nada mais é que movimento molecular (**não aceito**);

... as moléculas do gás podem se mover livremente através do gás, ao invés de apenas vibrarem em torno de posições fixas (**não aceito**).



Renascimento científico (séculos XVIII e XIX)

- **Objecções** ao **Modelo “cinético”** dos gases:

- **modelo estático** de Newton (baseado em forças centrais) **mais aceito** na explicação dos fenômenos naturais;

- **conflita** com a **teoria do calórico** (**calor como substância**);

- **teoria do éter** ainda predominava:

- ... **teoria ondulatória da luz** [**Thomas Young (1773-1829)** e **Augustin Fresnel (1788-1827)**] **demandava a existência** de um meio (**éter luminífero**) que transporta as ondas luminosas;

- ... uma carga elétrica que oscila produz **ondas eletromagnéticas** [**James Clerk Maxwell (1831-1879)**], que se propagam no éter transportando energia.

- ... tal concepção só é descartada com os experimentos de **Albert Michelson (1852-1931)** e **Edward Morley (1838-1923)** em 1887, que visavam detectar o movimento relativo da Terra através do éter estacionário, e com o advento da teoria da relatividade de **Albert Einstein (1879-1955)** em 1905.



Renascimento científico (séculos XVIII e XIX)

Benjamin Thompson
(1753 - 1814)



- “Redescoberta” do Modelo “cinético”:

→ O calorico tem peso?

... através da perfuração de canhões (1798), propõe que o peso do calorico não pode ser medido;

... considerado como o primeiro argumento contra a teoria do calorico;



Renascimento científico (séculos XVIII e XIX)

Julius Robert Mayer
(1814 - 1878)



- “Redescoberta” do Modelo “cinético”:

→ O calorico tem peso?

... através da perfuração de canhões (1798), propõe que o peso do calórico não pode ser medido;

... considerado como o primeiro argumento contra a teoria do calórico;

→ Calor, trabalho mecânico e eletricidade são formas distintas de uma mesma propriedade física, denominada energia:

... princípio de conservação da energia (Mayer, 1842);

... equivalência entre calor e trabalho mecânico (Joule, 1843).



Renascimento científico (séculos XVIII e XIX)

James Prescott Joule
(1818 - 1889)



“vis viva” (mv^2)

ou

“living force”

- A gênese da teoria cinética dos gases:

On Matter, Living Force, and Heat (1847)

→ “[...] *living force* [...] is simple *the force of bodies in motion*, and is proportional to their weight and to the square of their velocity.”

→ “*Living force* may be *transferred from one body to another* in *collisions*, or by *attraction* through a certain distance.”

→ “Until recently it was thought that *heat is a substance*; but we have shown that it can be converted into living force and into attraction through space, so that *it must* therefore *consist of* either *living force* or of *attraction through space*.”

→ “There is reason to suppose that the *particles of all bodies are in a state of rapid motion*;”

→ “The constituent particles, or *atoms of the bodies*, are supposed to be *in motion*, without producing a gross motion of the whole mass.”

→ “[...] wherever *living force is apparently destroyed*, an *equivalent is produced* which in process of time may be reconverted into living force. *This equivalent is heat*.”



Renascimento científico (séculos XVIII e XIX)

Hermann von Helmholtz
(1821 - 1894)



“vis viva” ($\frac{mv^2}{2}$)

- A gênese da teoria cinética dos gases:

The Conservation of Force (1847)

“Can we consider heat to be an equivalent of force? The experiments of Rumford, Joule and other indicate that heat is produced by motion, and we conclude that heat is really some kind of molecular motion, so that the same principles may be applied to it.”

“[. . .] the sum of the existing tensions and vires vivae is always constant. [. . .] we can distinguish or law as the principle of the conservation of force.

... **conexão** entre **conservação da energia mecânica** (“tension + vis viva”) e a **teoria cinética** da matéria.

Fim da teoria do calórico: calor, na nossa escala de observação, é o resultado do movimento individual dos átomos.

As **leis** que governam o fenômeno **do calor** são as **mesmas** usadas na descrição **de sistemas mecânicos**.



Renascimento científico (séculos XVIII e XIX)

August Karl Krönig
(1822 - 1879)



- A gênese da teoria cinética dos gases:

Grundzüge einer Theorie der gase (1856)

... assume os átomos de um **gás ideal** como **esferas perfeitamente elásticas**;

... os átomos movem-se livremente com a **mesma velocidade constante** (movimento retilíneo), até que colidem entre si ou com as paredes do recipiente que os contém;

... **1/3 dos átomos** movem-se em cada uma das **três direções** cartesianas;

... sugere que os **gases mais leves difundem mais rápido**, se a **temperatura é uma medida da energia cinética** ("*vis viva*") molecular;



Renascimento científico (séculos XVIII e XIX)

Rudolf Clausius
(1822 - 1888)



- A gênese da teoria cinética dos gases:

The Nature of the Motion which we call Heat (1857)

→ estende as ideias de Krönig para um gás ideal, incluindo **rotação e vibração** como **possíveis movimentos moleculares**:

"[...] it may be proved that the vis viva of the translatory motion alone is too small to represent the whole heat present in the gas;"

→ define as **condições** moleculares para que um **gás se comporte como ideal**:

... o **espaço ocupado pelas moléculas** do gás é **infinitesimal**, quando comparado ao espaço ocupado pelo gás;

... a **duração de um impacto** (entre as moléculas ou com as paredes do recipiente) deve ser **infinitesimal**, quando comparado ao intervalo de tempo entre colisões sucessivas;

... a influência das **forças moleculares** deve ser **infinitesimal**.



Renascimento científico (séculos XVIII e XIX)

Rudolf Clausius
(1822 - 1888)



- A gênese da teoria cinética dos gases:

The Nature of the Motion which we call Heat (1857)

→ caracteriza os estados gasoso, líquido e sólido em termos moleculares;

→ propõe uma **teoria qualitativa** para a **evaporação**;

→ para explicar a relação entre os volumes de gases que se combinam numa reação química, assume que para **gases simples** dois ou mais átomos se **combinam** para **formar uma molécula**;

→ estima a **pressão de um gás**, considerando a **colisão** de n moléculas de um gás (massa m), todas com a mesma velocidade u , **com as paredes do recipiente** de volume v :

$$p = \frac{mnu^2}{3v}$$



Renascimento científico (séculos XVIII e XIX)

- A gênese da teoria cinética dos gases:

The Nature of the Motion which we call Heat (1857)

→ estima a **pressão de um gás**, considerando a **colisão** de n moléculas de um gás (massa m), todas com a mesma velocidade u , **com as paredes do recipiente** de volume v :

$$p = \frac{mnu^2}{3v} \quad \rightarrow \quad \frac{3}{2} pv = \frac{nm u^2}{2}$$

como $pv = CT$ (lei de Mariotte e Gay-Lussac), obtém que

"[...] the vis viva of the translatory motion is proportional to the absolute temperature."

$$\frac{nm u^2}{2} = CT$$

→ estima a **velocidade molecular** de alguns gases,

$$u_{\text{oxygen}} \approx 461 \text{ m/s} \quad (\text{fusão de gelo})$$

Rudolf Clausius
(1822 - 1888)



Renascimento científico (séculos XVIII e XIX)

- A gênese da teoria cinética dos gases:

Rudolf Clausius
(1822 - 1888)



On the Mean Lengths of the Paths Described by the Separate Molecules of Gaseous Bodies (1858)

→ introduz o conceito de **livre caminho médio** para o movimento molecular:

"[...] how far on an average can a molecule move before its centre of gravity comes into the **sphere of action** of another molecule? This average distance is called the **mean free path l**."

"The mean length of path of a molecule is in the same proportion to the **radius of the sphere of action** as the entire space occupied by the gas, to that portion of the space which is actually filled up by the spheres of action of the molecules."

$$\frac{l}{\rho} = \frac{V}{\frac{4}{3}\pi\rho^3} = \frac{\lambda^3}{\frac{4}{3}\pi\rho^3} \left[\frac{\lambda^3}{\frac{4}{3}\pi\rho^3} = 1000 \rightarrow \frac{\lambda}{\rho} = 16.12 \right] \rightarrow l = 62\lambda$$

... em resposta às críticas feitas sobre o valor elevado para a velocidade molecular.



Renascimento científico (séculos XVIII e XIX)

Rudolf Clausius
(1822 - 1888)



- A gênese da teoria cinética dos gases:

On a Mechanical Theorem Applicable to Heat (1870)

→ apresenta o **teorema do virial**:

"Denote by X, Y, Z the components of the force acting on a particle at position x, y, z in space, and form the quantity

$$-\frac{1}{2} \sum (Xx + Yy + Zz)$$

where the sum is extended over all points in the system. The mean value of this quantity is called the virial of the system. Then: the mean vis viva of the system is equal to its virial."

$$\sum \frac{m}{2} \overline{v^2} = -\frac{1}{2} \sum \overline{(Xx + Yy + Zz)}$$

Primeira tentativa de analisar um **gás imperfeito** (não ideal), a partir das forças moleculares $[\phi(r)]$, e obtenção de uma **equação de estado não ideal**:

$$h = \frac{1}{2} \sum r\phi(r) + \frac{3}{2}pv \rightarrow [h \text{ é a inergia cinética ("vis viva") do movimento interno (calor)}]$$



Renascimento científico (séculos XVIII e XIX)

- A gênese da teoria cinética dos gases:

Illustrations of the Dynamical Theory of Gases (1860)

→ Introduz a **abordagem estatística** à teoria cinética:

"[...] the number of spheres whose actual velocity lies between v and $v + dv$ is

$$N \frac{4}{\alpha^3 \sqrt{\pi}} v^2 e^{-v^2/\alpha^2} dv ,$$

where N is the total number of spheres, and α is a constant related to the average velocity:

$$\text{mean value of } v^2 = \frac{3}{2} \alpha^2 .$$

[...] the velocities are distributed among the particles according to the same law as the errors are distributed among the observations in the theory of the method of least squares."

... as **inúmeras colisões entre as moléculas** do gás, ao invés de tornarem as velocidades iguais, **produzem uma distribuição estatística de velocidades.**



James Clerk Maxwell
(1831 - 1879)



Renascimento científico (séculos XVIII e XIX)

- A gênese da teoria cinética dos gases:

Illustrations of the Dynamical Theory of Gases (1860)

→ aplica o conceito de livre caminho médio para o cálculo da **viscosidade em gases**:

*"The **internal friction** of a system of particles is predicted to be **independent of density**, and proportional to the square root of the absolute temperature; **there is apparently no experimental evidence** to confirm this prediction **for real gases.**"*

→ calcula a **razão entre os calores específicos a pressão e volume constantes**, $\gamma = c_p/c_v$, chegando a um **resultado incompatível** com a teoria cinética (**equipartição de energia**):

"For the ascertained fact that γ , the ration of the specific heat at constant pressure to that at constant volume, is equal to 1.408, requires that the ratio of the whole vis viva to the vis viva of translation should be

$$\beta = \frac{2}{3(\gamma - 1)} = 1.634 ;$$

whereas, according to our hypothesis, $\beta = 2$."

James Clerk Maxwell
(1831 - 1879)



Renascimento científico (séculos XVIII e XIX)

- A gênese da teoria cinética dos gases:

Ludwig Eduard Boltzmann
(1844 - 1906)



Further Studies on the Thermal Equilibrium of Gas Molecules
(1872)

On the Relation of a General Mechanical Theorem to the Second Law of Thermodynamics (1877)

→ deriva uma **equação de evolução** para a **função distribuição de velocidades**;

→ propõe o **teorema H de Boltzmann**, para explicar a existência de **processos irreversíveis** na natureza;

→ **generaliza a teoria de Maxweel** para a **função distribuição de velocidades**, para os casos em que **forças moleculares e externas** estão **presentes**.

Propõe que a **entropia de um sistema** num dado estado pode ser calculada a partir da **contagem do número de configurações moleculares** correspondentes àquele estado (**gênese da Mecânica Estatística**).



Para uma leitura mais aprofundada:

THE KINETIC THEORY OF GASES:

**An Anthology of Classical Papers with Historical
Commentary (History of Modern Physical Sciences, Vol. 1)**

Stephen G. Brush, London: Imperial College Press, 2003. 647 p.

